

Wolfgang Meyer zu Reckendorf

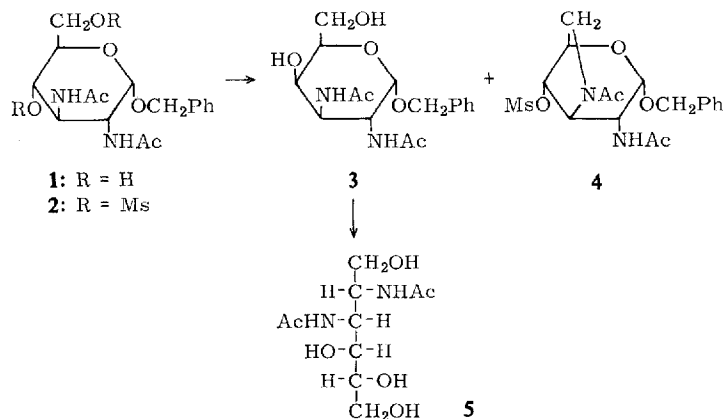
Diaminozucker, XII¹⁾

Notiz über eine neue Synthese der 2.3-Diamino-2.3-didesoxy-D-galaktose

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 10. Oktober 1969)

Die bei der von uns vor kurzem beschriebenen einfachen Synthese der 2.3-Diamino-2.3-didesoxy-D-glucose²⁾ verwendeten Zwischenprodukte ließen sich als Ausgangsmaterial für eine neue Synthese der 2.3-Diamino-2.3-didesoxy-D-galaktose^{1,3)} einsetzen. Das leicht zugängliche Diol **1** wurde in sein Dimesylat **2** übergeführt und dieses nach *Baker* und *Schaub*⁴⁾ solvolysiert. Wir erhielten dabei ein Gemisch (ca. 1:1) zweier Produkte, aus dem sich das gesuchte *galakto*-Diol **3** durch Kristallisation abtrennen ließ. Bei dem zweiten, nicht kristallinen Produkt, das schichtchromatographisch rein erhalten wurde, handelte es sich wahrscheinlich um das 3.6-Imino-Derivat **4**. Es enthielt nach dem IR-Spektrum noch einen Mesylrest (847/cm; 11.8 μ). Das Vorliegen eines Oxazolins (3 $\rightarrow$ 4) oder Tetrahydro-oxazepins (3 $\rightarrow$ 6) kann nach folgender Beobachtung ausgeschlossen werden: Bei der Umsetzung mit äthanolischer Salzsäure, die diese Ringe öffnen müßte, trat Verlust des Benzylrestes ein, die Bildung eines Hydrochlorides wurde im Schichtchromatogramm nicht beobachtet.



Durch katalyt. Hydrierung entstand aus **3** die nicht kristallisierende 2.3-Bis-acetamino-2.3-dideoxy-D-galaktose, die zur Identifizierung mit NaBH₄ in den 2.3-Bis-acetamino-2.3-dideoxy-D-galaktit (**5**) übergeführt wurde. **5** war mit dem früher dargestellten¹⁾ Präparat identisch.

¹⁾ XI. Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 103, 37 (1970).

²⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. 102, 4207 (1969).

³⁾ H. H. Baer und K. S. Ong, J. org. Chemistry 34, 560 (1969).

⁴⁾ B. R. Baker und R. E. Schaub, J. org. Chemistry 19, 646 (1954).

Säurehydrolyse ergab aus **3** die 2.3-Diamino-2.3-didesoxy-D-galaktose, die durch ihre optische Drehung charakterisiert wurde. Die Konstitution der Endprodukte kann durch diese beiden unabhängigen Synthesen nun als bewiesen angesehen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Benzyl-2.3-bis-acetamino-2.3-didesoxy-4.6-di-O-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (2): 14.0 g *Benzyl-2.3-bis-acetamino-2.3-didesoxy- α -D-glucopyranosid (1)*²⁾ werden unter Eiskühlung in 300 ccm *Pyridin* mit 11 ccm *Methansulfochlorid* versetzt, der Ansatz 16 Std. bei Raumtemp. aufbewahrt, das Produkt durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 14.9 g (65%); Schmp. 206–207°; $[\alpha]_D^{20}$: +108.5° ($c = 1$; DMSO).

$C_{19}H_{28}N_2O_{10}S_2$ (508.6) Ber. C 44.95 H 5.54 N 5.50 Gef. C 45.17 H 5.84 N 5.94

Benzyl-2.3-bis-acetamino-2.3-didesoxy- α -D-galaktopyranosid (3): 15.0 g **2** werden mit 15 g wasserfreiem *Natriumacetat* in 400 ccm Äthylenglykol-monomethyläther/Wasser (95:5) 48 Std. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird eingedampft, mehrfach mit Wasser nachgedampft und in wenig Wasser gelöst. Durch 10stdg. Extraktion mit Chloroform erhält man das Gemisch der Produkte, das in wenig Äthanol gelöst wird. **3** kristallisiert aus und wird aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (50%); Schmp. 250–252° (Umwandlung bei 238–242°); $[\alpha]_D^{20}$: +186.5° ($c = 1$; DMSO).

$C_{17}H_{24}N_2O_6$ (352.4) Ber. C 57.94 H 6.87 N 7.95 Gef. C 57.49 H 7.04 N 8.00

Die äthanol. Mutterlauge ergibt nach schichtchromatographischer Auftrennung (Kieselgel PF₂₅₄; Chloroform/10% Methanol) das Nebenprodukt, bei dem es sich vermutlich um das *Benzyl-2-acetamino-3.6-acetamino-2.3.6-tridesoxy-4-O-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (4)* handelt, als farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{20}$: +85.0° ($c = 1$; CHCl₃).

2.3-Bis-acetamino-2.3-didesoxy-D-galaktit (5): 500 mg **3** werden in 20 ccm Methanol nach Zusatz von 300 mg 10proz. *Palladium/Kohle* 24 Std. hydriert. Nach Filtration werden 250 mg *NaBH₄* zugegeben, mit Amberlite IR 120 H[®] neutralisiert, eingedampft, mehrfach mit Methanol nachgedampft und der kristalline Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 300 mg (80%); Schmp. und Misch-Schmp. 193–194°; $[\alpha]_D^{20}$: –96.0° ($c = 1$; DMSO), identisch mit dem früher¹⁾ dargestellten Präparat (Lit. 1): Schmp. 193–194°; $[\alpha]_D^{20}$: –96.0°, $c = 1$; DMSO).

2.3-Diamino-2.3-didesoxy-D-galaktose-dihydrochlorid: 0.5 g **3** werden in 50 ccm 5*n* *HCl* 3 Std. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird eingedampft, mehrfach mit Wasser nachgedampft, der Rückstand in Wasser mit Kohle entfärbt, wieder eingedampft und das Produkt mit absol. Äthanol als hygroskopisches Pulver gefällt. Ausb. 280 mg (78%); $[\alpha]_D^{20}$: +54.0° (konst.; $c = 1$; Wasser) (Lit. 1): $[\alpha]_D^{20}$: +45° $\rightarrow$ +55°, $c = 1$; Wasser).

[387/69]